



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 35 05 750.5
㉑ Anmeldetag: 20. 2. 85
㉒ Offenlegungstag: 21. 8. 86

⑤ Int. Cl. 4:
C 07 C 149/26
C 09 B 57/10
C 08 K 5/46
C 09 K 15/32
G 11 B 7/24
B 01 J 31/12

DE 3505750 A1

consigntum

㉑ Anmelder:

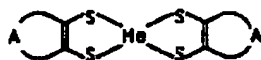
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:

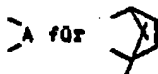
Schrott, Wolfgang, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;
Neumann, Peter, Dr., 6908 Wiesloch, DE; Albert,
Bernhard, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

㉓ Campherdithiolen-Komplexe und deren Verwendung

Dithiolen-Komplexe der Formel



In der Me für Nickel, Palladium oder Platin und



stehen.

Die Komplexe (III) sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich und weisen im Bereich von 750 bis 850 nm eine hohe Absorption auf und sind daher für optische Aufzeichnungsmedien hervorragend geeignet.

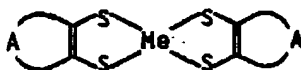
Die Komplexe können weiterhin als Antioxidantien, Stabilisatoren, Korrosionsinhibitoren, Katalysatoren oder als Schutzschichten für farbphotographische Schichten verwendet werden.

DE 3505750 A1

Patentansprüche

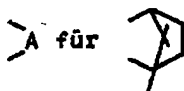
1. Dithiolen-Komplexe der Formel

05



in der Me für Nickel, Palladium oder Platin und

10



stehen.

15

2. Dithiolen-Komplexe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Me für Nickel steht.

3. Dithiolen-Komplexe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Me für Palladium steht.

20

4. Dithiolen-Komplexe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Me für Platin steht.

25

5. Verwendung der Dithiolen-Komplexe gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als Stabilisatoren, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, als Katalysatoren oder in optischen Aufzeichnungsmedien.

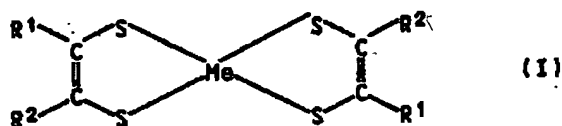
30

35

Campherdithiolen-Komplexe und deren Verwendung

Aus der Literatur ist eine große Zahl von binären Dithiolen-Komplexen, die der allgemeinen Formel

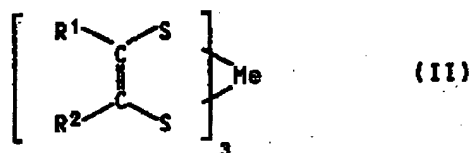
05



10

entsprechen, bekannt, worin die Reste R^1 und R^2 ebenso wie das Zentralmetall Me in großer Breite variieren. R^1 , R^2 können außer Wasserstoff, Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, CN, CF_3 , SR und andere Reste sein. Neben den binären Komplexen sind auch trinäre Dithiolen-Komplexe der Formel

15



20

bekannt. Eine Zusammenstellung findet sich in: J.A. McCLEVERTY, Progr. Inorg. Chem. 10, S. 49 - 221 (1968) und G.N. SCHRAUZER, Acc. Chem. Res. 2, S. 72 - 80 (1969).

25

Insbesondere die planaren, binären Metallkomplexe (I) mit Nickel, Palladium und Platin für Me, die eine intensive Absorption zwischen etwa 750 und 950 nm aufweisen, sind intensiv untersucht und als IR-Farbstoffe für optische Aufzeichnungsmedien oder Laserbauelemente und IR-Absorber für Brillengläser, Filter und andere optische Anwendungen verwendet worden.

30

Dithiolen-Komplexe (I), in denen R^1 und R^2 aromatische Reste sind, zeigen infolge des großen, planaren Chromophors je nach Zentralmetallatom (Me) entweder eine große intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Metallatomen und den Schwefelatomen, die zu Bänderstrukturen führen, oder eine ausgeprägte Kristallisationstendenz, wobei die Komplexe bei höheren Temperaturen nur unter Zersetzung schmelzen. Für viele Anwendungen ist eine ausreichende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und/oder

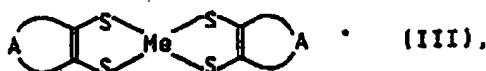
35

Bindemitteln notwendig. Diese kann häufig nur durch aufwendige Substitution des Dithiolen-Chromophors mit langkettigen Alkyl-, Phenylalkyl-, Alkoxy- und Alkylamino-Resten erreicht werden.

- 05 Aufgabe der Erfindung war es, Dithiolen-Komplexe aufzufinden, die leicht zugänglich sind und in den üblichen zur Herstellung von Aufzeichnungsmedien verwendeten Kunststoffen leicht löslich sind.

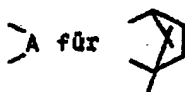
Es wurde gefunden, daß Dithiolen-Komplexe der Formel

10



in der Me für Nickel, Palladium oder Platin und

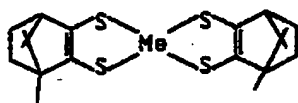
15



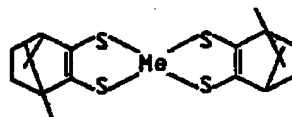
stehen, die gestellten Forderungen erfüllen.

Die neuen Dithiolen-Komplexe liegen in Form der cis- oder trans-Isomeren

20



(III a)



(III b)

25

oder in Form von Gemischen dieser Isomeren vor.

Die Dithiolen-Komplexe (III) sind in organischen Lösungsmitteln und in Kunststoffen gut bis sehr gut löslich. Außerdem sind die neuen Komplexe im Hochvakuum leicht sublimierbar.

30

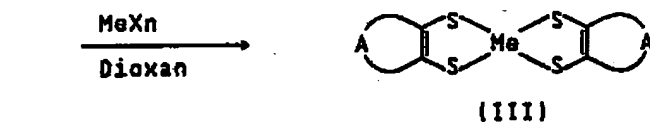
Aufgrund dieser Eigenschaften gibt es viele Möglichkeiten zur Anwendung von (III). (III) kann sowohl durch Aufdampfen im Vakuum wie auch nach Naß-Verfahren durch Rakeln oder Aufschleudern aus Lösungen mit oder ohne Bindemittel in Form dünner Schichten aufgebracht werden.

35

- Je nach dem gewählten Zentralmetallatom (Me) in III können diese neuen Di-thiolenkomplexe z. B. als Stabilisatoren von Polymeren und organischen Ma-terialien gegenüber oxidativer Schädigung (vergl. DE-OS 19 41 203), als Antioxidantien und Korrosionsinhibitoren (vergl. US-PS 44 27 560) oder als
- 05 Schutzschicht von farbphotographischen Schichten oder Textilfärbungen (DE-OS 24 56 075) verwendet werden. Auch die Verwendung als Katalysatoren erscheint sinnvoll, z. B. zur Zersetzung von Peroxiden (GB 12 63 910 v. 13.08.68), zur Darstellung von Phenolen und Ketonen, sowie zur kataly-tisch-photochemischen Produktion von Wasserstoff nach dem in der US-PS
- 10 43 25 793 beschriebenen Verfahren.

Die neuen IR-Farbstoffe (III) werden vorzugsweise zur Herstellung von op-tischen Aufzeichnungsmedien angewendet.

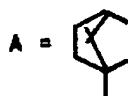
- 15 Die Komplexe (III) sind nach dem folgenden Reaktionschema in guten Ausbeu-ten zugänglich:



(III.1) Me = Ni

(III.2) Me = Pd

(III.3) Me = Pt



Ausgehend von optisch aktivem oder racemischem Campher erhält man nach H. RUPE und A.T. di VIGNANO, Helv. Chim. Acta 20, S. 1078 (1937) in 90-prozentiger Ausbeute Campherchinon. Dieses wird zum α -Hydroxy-campher reduziert [W. KREISER, Liebigs Ann. Chem. 745, S. 164 (1971)]. Nach einer
05 modifizierten Arbeitsvorschrift von G. N. Schrauzer, J. Amer. Chem. Soc. 87, S. 1483 -1489 (1965), wird das α -Hydroxyketon mit Phosphorpentasulfid in ein phosphororganisches Zwischenprodukt überführt, welches nach Abfiltrieren der anorganischen Bestandteile ohne Isolation durch Umsetzung mit dem entsprechenden Metallsalz die jeweiligen Dithiolenkomplexe (III) liefert.
10 fert.

Die physikalischen und spektroskopischen Daten der neuen Verbindungen (III) sind im experimentellen Teil zusammengefaßt.

15 Wegen der Vorteile, die Festkörper-Injektionslaser bieten, sind bei optischen Aufzeichnungssystemen solche von großem Interesse, die mit diesen Lasern beschrieben und gelesen werden können. D. h., die optischen Aufzeichnungsmedien müssen im Bereich dieser Laser, also etwa zwischen 700 und 900 nm, eine hohe Absorption haben.

20 Als Farbstoffe für solche optischen Aufzeichnungsmedien sind insbesondere substituierte Phthalocyanine mit verschiedenen zentralen Metallatomen, Azo-Metall-Komplexfarbstoffe mit Chrom oder Cobalt als Zentralatom und Dithiolen-Komplexe mit Nickel, Palladium oder Platin bekannt.

25 Die Farbstoffe wurden durch Aufdampfen oder durch Beschichten auf die Träger aufgebracht. In diesem Zusammenhang soll auf folgenden Stand der Technik hingewiesen werden. US-PS 44 58 004 und 42 41 355, EP-A 13 453, 83 991 und 84 729, JP-OS 67 093/1984, 82 095/1982 und 82 096/1982. Der Aufbau und
30 die Herstellung der optischen Aufzeichnungsmedien ist bekannt (US-PS 43 20 489; DE-OS 29 51 341, 33 19 738 und 30 32 135).

Die neuen Dithiolen-Komplexe (III) können nach bekannten Verfahren zu optischen Aufzeichnungsmedien allein oder im Gemisch mit anderen Farbstoffen
35 verarbeitet werden.

Vorzugsweise erfolgt das Aufbringen der die Komplexe (III) enthaltenden Schicht durch Aufrakeln, Tauchen, insbesondere durch Aufschleudern von gelöstem oder dispergiertem (III). Metallische Reflexionsschichten werden vorzugsweise durch Aufdampfen aufgebracht. Man kann auch geeignete Metall-

05 folien aufbringen.

Für das Aufbringen der Absorptionsschichten aus Lösung bereitet man in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Toluol, Acetonitril,

10 Essigester, Methanol oder Mischungen dieser Lösungsmittel, eine Lösung oder gegebenenfalls eine Dispersion des Farbstoffs oder Farbstoffgemisches und des Polymeren und setzt gegebenenfalls ein Bindemittel zu.

Als Bindemittel kommen entweder durch Strahlung oder Wärme härtbare Harze, z. B. Photopolymere, Silikonharze sowie Epoxidharze oder thermoplastische Kunststoffe infrage.

15

Bevorzugt wurden thermoplastische Kunststoffe mit keinem oder nur sehr geringem kristallinen Anteil und Glastemperaturen von $> 35^{\circ}\text{C}$, insbesondere $> 75^{\circ}\text{C}$. Darüberhinaus müssen die Kunststoffe mit den erfindungsgemäßen Thiolenverbindungen gut verträglich sein. Geeignet sind beispielsweise wasserunlösliche Bindemittel mit hohem Lösungsvermögen für die Thiolenverbindung, wie (Meth)-Acrylatpolymere und -copolymere, Polystyrol-homo-und -copolymerisate, Polyvinylcarbazol, Polyvinylestercopolymere,

20 Polyvinylchlorid und Celluloseester. Die beim Absorbieren des Laserlichtes entstehende Wärme führt zu einem radial nach außen gerichteten Fließen des Thermoplastes und somit zur Ausbildung von kantenscharfen "Löchern" verbunden mit einem ausgezeichneten Signal/Rausch-Verhalten der Information.

25

Diese Farbstoffzubereitung wird dann durch Rakeln oder Tauchen, vorzugsweise aber durch Aufschleudern auf ein vorher gereinigtes oder vorbehandeltes ("subbing-layer") Substrat aufgebracht und die Schicht an der Luft getrocknet oder gehärtet. Der Film kann auch im Vakuum bei erhöhter Temperatur, oder gegebenenfalls mit Strahlung getrocknet bzw. gehärtet werden.

30

35

Je nach Systemaufbau wird zuerst die Farbstoff-in-Polymer-Schicht und dann der Reflektor aufgebracht oder umgekehrt verfahren. Auf das Aufbringen von Zwischen- und Schutzschichten oder einer reflektierenden Schicht kann gegebenenfalls verzichtet werden.

05

Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele weiter erläutert werden. Die im folgenden angegebenen Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

10 Beispiel 1

Bis-camphenyldithio-nickel (III.1)

10,1 g (60 mmol) optisch aktiver α -Hydroxycampher, 7,9 g (60 mmol) Ammoniumsulfat und 44,4 g (0,2 mol) Phosphorpentasulfid werden in 100 ml Dioxan aufgeschlämmt und 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension filtriert und mit etwa 20 ml Dioxan gewaschen. Zum Filtrat wird eine Lösung von 7,2 g (30 mmol) Nickel-(II)-chlorid-Hexahydrat in 30 ml Wasser gegeben und 2 Stunden auf Rückflußtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösung wird langsam abgekühlt, wobei ein dunkelgrüner Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig kaltem Dioxan, dann mit Wasser und zuletzt mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 10,5 g (77 % d. Th.) Rohprodukt, das im DC (Kieselgel/Toluol: $R_f = 0,63$) nur einen geringen Startfleck aufwies. Durch
Filtration über eine kurze Kieselgel-Säule wurde analysenreines (III.1) erhalten.

Schmp.: 280 - 285 °C

$C_{20}H_{28}NiS_4$ (455): ber.: C 52,8 H 6,2 S 28,1 Ni 13,0 %
gef.: C 52,7 H 5,9 S 27,9 Ni 13,0 %

UV: $\lambda_{max} = 786 \text{ nm}$, $\epsilon = 23 \text{ 530}$ (Methylenchlorid);

$\lambda_{max} = 794 \text{ nm}$, $\epsilon = 23 \text{ 580}$ (Toluol).

IR (KBr): $\nu = 2958, 1342, 1282, 1247, 1204, 1182, 1160, 1107, 1071, 684 \text{ cm}^{-1}$.

35

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0,65 s [6H], 0,95 s [6H], 1,25 d [4H], 1,40 s [6H],
1,82 t [2H], 2,08 d(t) [2H], 3,12 d [2H].

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 11,5, 20,3 (2C), 26,0, 33,0, 59,9, 61,4, 62,0, 193,7,
198,5.

05 MS (70eV): m/e = 454 (100 %) $\text{M}^+[\text{Ni}^{58}]$ + Ni-Isotopenmuster; 411 (60 %)
 $\text{M}^+[\text{Ni}^{58}]-\text{C}_3\text{H}_7$ + Ni-Isotopenmuster.

Beispiel 2

10 Bis-camphenyldithio-palladium (III.2)

5,05 g (30 mmol) optisch aktiver α -Hydroxycampher, 4,0 g (30 mmol) Ammoniumsulfat und 9,8 g (44 mmol) Phosphorpentasulfid werden in 80 ml Dioxan aufgeschlämmt und 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension filtriert und mit 20 ml Dioxan gewaschen.
15 Zum Filtrat wird eine Lösung von 1,63 g (5 mmol) Kaliumtetrachloropalladat-(II) in 32,5 ml Wasser gegeben und erneut 2 Stunden auf Rückflußtemperatur gehalten. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt, mit 10 ml kaltem Dioxan gewaschen, in möglichst wenig Methylenchlorid aufgenommen und über eine
20 10 cm lange Säule (Kieselgel 60) filtriert. Die violette Fraktion lieferte 2,2 g (88 % d. Th.) analysenreinen Palladiumkomplex (III.2).

Schmp.: 278 - 281 °C

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{PdS}_4$ (502): ber.: Pd 21,1 %
25 gef.: Pd 19,8 %

UV: λ_{max} = 830 nm, ϵ = 28 322 (Methylenchlorid); 833 nm, ϵ = 27 663
(Toluol); 834 nm, ϵ = 19 559 (Dimethylformamid).

IR (KBr): ν = 2956, 1339, 1292, 1285, 1247, 1207, 1182, 1160, 1107, 1073,
687, 564, 433 cm^{-1} .

30 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0,78 s [3H], 0,82 s [3H], 0,97 s [6H], 1,34 s [6H],
1,34 - 1,45 m [4H], 1,87 t [1H], 1,88 t [1H],
2,15 m [2H], 2,98 s [1H], 3,01 s [1H].

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 11,15, 20,35, 20,44, 26,73, 33,78, 60,80, 61,20,
61,36, 62,66, 195,72, 195,98, 200,36, 200,48.

35 MS (70 eV): m/e = 502 (100 %) $\text{M}^+[\text{Pd}^{106}]$ + Isotopenmuster;
459 $\text{M}^+[\text{Pd}^{106}]-\text{C}_3\text{H}_7$ + Isotopenmuster.

Beispiel 3

Bis-camphenyldithio-platin (III.3)

- 05 4,8 g (28,8 mmol) optisch aktiver α -Hydroxycampher, 3,8 g (28,8 mmol) Ammoniumsulfat und 9,8 g (44 mmol) Phosphorpentasulfid werden in 100 ml Dioxan aufgeschlämmt und 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension filtriert und mit etwa 20 ml Dioxan ge-
- 10 waschen. Dem Filtrat wird eine Lösung von 2,0 g (4,8 mmol) Kaliumtetrachloroplatinat-(II) in 33 ml Wasser zugegeben und erneut 2 Stunden bei Rückflußtemperatur gehalten. Die Reaktionsmischung wird langsam abgekühlt, wobei ein feinkristalliner violetter Niederschlag ausfällt, die isolierte Fällung wird mit wenig kaltem Dioxan, dann Wasser und zuletzt Ethanol
- 15 gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt (2,5 g, 88 % d. Th.) weist im DC (Kieselgel/Toluol: $R_f = 0,63$, Methylenchlorid: $R_f = 0,92$) einen kleinen Startfleck auf. Durch Filtrieren der Lösung in Methylenchlorid über eine kurze Säule mit Kieselgel wurde (III.3) in reiner Form erhalten. Ausbeute: 2,3 g (81 % d. Th.).
- 20 Schmp.: 301 - 302 °C
 $C_{28}H_{28}PtS_4$ (591): ber.: C 40,6 H 4,7 S 21,7 Pt 33,0 %
gef.: C 40,8 H 4,9 S 21,6 Pt 34,3 %
UV: $\lambda_{max} = 776$ nm (Methylenchlorid); 768 nm, $\epsilon = 45$ 030 (Toluol).
IR (KBr): $\nu = 2957, 1344, 1293, 1285, 1248, 1207, 1182, 1161, 1109,$
- 25 1071, 689 cm^{-1} .
 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 11,55, 20,08, 21,01, 26,33, 26,40, 33,31, 33,36,$
59,10, 59,46, 59,81, 61,11, 61,43, 61,60, 61,67,
191,13, 191,39, 195,98, 196,07.
MS (70eV): $m/e = 590, 591$ (100 %), 592, 593, 595 M^+ (Isotopenpeaks),
- 30 547, 548, 549, 550 M^+ (Isotopenpeaks)- C_3H_7 .

Beispiel 4

Bis-camphenyldithio-nickel (III.1)

05 Ausgehend von 10,1 g (60 mmol) racemischem α -Hydroxycampher, 7,9 g
(60 mmol) Ammoniumsulfat, 44,4 g (0,2 mol) Phosphorpentasulfid und 7,2 g
(30 mmol) Nickel-(II)-chlorid-Hexahydrat wurden unter den gleichen Reak-
tions- und Aufarbeitungsbedingungen wie in Beispiel 1 4,3 g (31 % d. Th.)
Nickel-Komplex (III.1) erhalten, der wie folgt charakterisiert wurde:

10

DC: Kieselgel/Toluol $R_f = 0,62$.

Schmp.: 270 - 276 °C

UV: $\lambda_{\max} = 786 \text{ nm}$, $\epsilon = 23 \text{ 010}$ (Methylenchlorid).IR (KBr): $\nu = 2958, 1343, 1292, 1285, 1249, 1257, 1181, 1161, 1108, 1070,$

15

730, 562, 440 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0,65 \text{ s [6H]}, 0,96 \text{ s [6H]}, 1,24 \text{ s [2H]}, 1,28 \text{ s [2H]},$

1,42 s [6H], 1,83 t [2H], 2,09 d (t) [2H],

3,09 d [2H].

 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11,47, 20,25 \text{ (2C)}, 25,97, 33,01, 59,85, 61,35, 62,00,$

20

193,65, 198,41.

MS (70 eV): $m/e = 454$ (100 %) $\text{M}^+ [\text{Ni}^{58}]\text{-H}$ + Isotopenmuster;411 (55 %) $\text{M}^+ [\text{Ni}^{58}]\text{-C}_3\text{H}_7$ + Isotopenmuster.25 Beispiel 5

Bis-camphenyldithio-palladium (III.2)

30 8,4 g (50 mmol) racemischer α -Hydroxycampher, 6,6 g (50 mmol) Ammoniumsulfat und 17 g (75 mmol) Phosphorpentasulfid werden in 75 ml Dioxan aufgeschlämmt und 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension filtriert und mit 20 ml Dioxan gewaschen. Zum
Filtrat wird eine Lösung von 33 g (10 mmol) Kaliumtetrachloropalladat-(II) in 50 ml Wasser gegeben und erneut 2 Stunden auf Rückflußtemperatur gehalten.
35 ten. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt, das ölige, teilweise kristal-

line Produkt abfiltriert, in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird in 25 ml Toluol gelöst und über eine 50 cm-Säule an Aluminiumoxid chromatographiert. Die violette Fraktion liefert 3,6 g (72 % d. Th.) (III.2).

05

Schmp.: 275 - 277 °C (nach subl.)

$C_{20}H_{28}PdS_4$ (502): ber.: Pd 21,2 %

gef.: Pd 19,9 %

UV: λ_{max} = 836 nm (Methylenchlorid); 823,5 (Methanol);

10

837 nm, ϵ = 20 860 (Toluol).

Beispiel 6

Bis-camphenyldithio-platin (III.3)

15

Ausgehend von 4,8 g (29 mmol) racemischem α -Hydroxycampher, 3,8 g (29 mmol) Ammoniumsulfat, 9,8 g (44 mmol) Phosphorpentasulfid und 2,0 g (4,8 mmol) Kaliumtetrachloroplatinat-(II) wurde wie in Beispiel 3 gearbeitet. Ausbeute: 1,9 g (67 % d. Th.) Platin-Komplex (III.3), der wie folgt charakterisiert wurde:

20

DC: Kieselgel/Methylenchlorid R_F = 0,92.

Schmp.: 265 - 275 °C

UV: λ_{max} = 769 nm, ϵ = 39 810 (Toluol).

25

IR (KBr): ν = 2957, 1344, 1293, 1285, 1249, 1207, 1182, 1161, 1109, 1070, 681, 560, 430 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0,71 s [3H], 0,73 s [3H], 0,96 s [6H], 1,25 - 1,40 m [4H], 1,40 s [6H], 1,80 t [2H], 1,98 - 2,12 m [2H], 3,06 d [2H].

30

MS (70 eV): m/e = 590, 591 (100 %), 592, 593, 594 M^+ (Isotopenmuster), 547 (60 %) + Isotopenmuster.

35

Anwendungsbeispiel 1

05 Eine 1,2 mm dicke Polymethylmethacrylatscheibe mit einem Durchmesser von 120 mm und einem Innenlochdurchmesser von 15 mm werden vorgerainigt (Entfernung von Staubpartikeln) und unter Reinraumbedingungen mit einer etwa 0,3 µm dicken Glättungsschicht aus hochmolekularem Polymethylmethacrylat versehen. Auf die Glättungsschicht wird eine Lösung von 1 g des Farbstoffs (III.3) 2 und 1 g eines Copolymeren aus Methacrylat/Methacrylsäure (70 : 30) in Chloroform nach dem Schleuderverfahren bei 4800 U/min auf den 10 Träger aufgetragen, wobei das Lösungsmittel abdunstet und eine stabile, ca. 0,3 µm dicke Farbstoff enthaltende Polymerschicht gebildet wird. In einer Vakuumaufdampfapparatur wurde ein Aluminiumspiegel mit einer Schichtdicke von 0,03 µm auf die Farbstoffschicht aufgebracht und darauf eine Schutzschicht von 1,2 µm Dicke aus Polystyrol in Xylol aufgeschleu- 15 dert.

Zwei derartige Platten werden über geeignete Abstandsringe sandwichartig mit den beschichteten Seiten nach innen zusammengeklebt, so daß zwischen den Platten ein Luftspalt von etwa 0,4 mm verbleibt. Sowohl in die einzel- 20 nen Platten als auch in das Sandwich-Aufzeichnungsmedium werden mit einem justierten AlGaAs-Laser einzelne, etwa 1 µm große Löcher in die sensitive Schicht geschrieben. Diese Loch-Information ließ sich mit Halbleiterlaserlicht wieder auslesen. Die beste Empfindlichkeit und ein sehr gutes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis wurde mit Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 780 \text{ nm}$ 25 erreicht.

Anwendungsbeispiel 2

30 Es wird wie in Anwendungsbeispiel 1 vorgegangen, jedoch eine Lösung von 0,045 g des Farbstoffs (III.1), 0,05 g des Farbstoffs (III.2), 0,06 g des Farbstoffs (III.3) und 0,2 g Polymethylmethacrylat in 6 ml Methylenchlorid zum Aufbringen der Dye-in-polymer-Schicht verwendet.

Anwendungsbeispiel 3

Es wird wie in Anwendungsbeispiel 1 vorgegangen, jedoch wird die laserlichtempfindliche Schicht durch Verdampfen von III.3 im Vakuum aus einem
05 Tantalschiffchen ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p \leq 10^{-4}$ Torr) erzeugt. Dicke der Schicht:
ca. 300 Å.

10

15

20

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.